

CATIONIC RED DYES

Publication number: DE2114747
Publication date: 1971-10-14
Inventor:
Applicant:
Classification:
 - International: C09B44/20; C09B44/00; (IPC1-7): C09B43/00
 - european: C09B44/20
Application number: DE19712114747 19710326
Priority number(s): JP19700025677 19700326

Also published as:

GB1325623 (A)



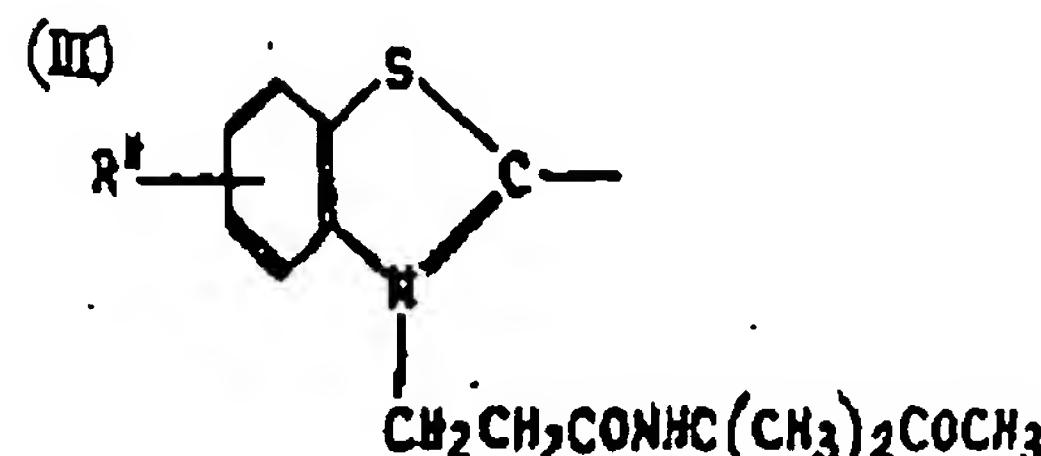
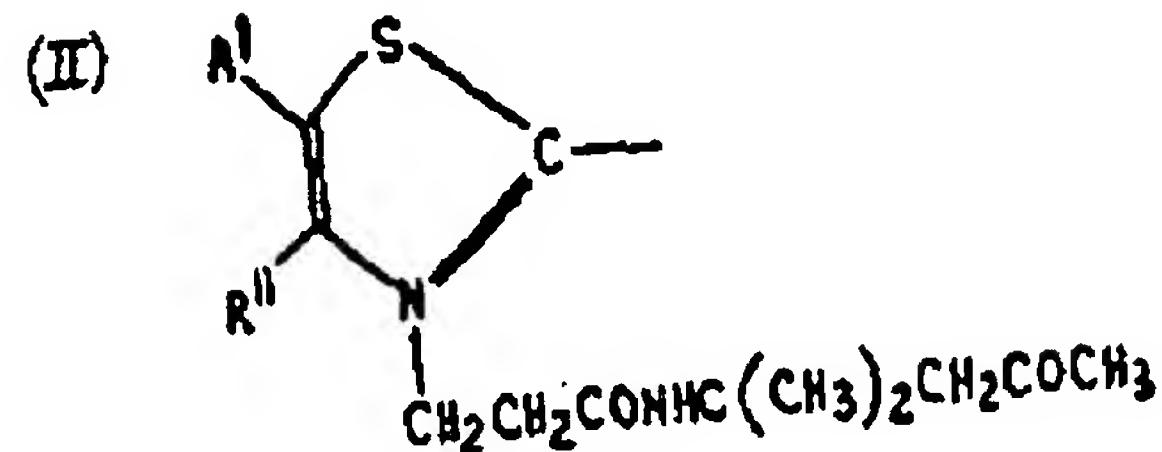
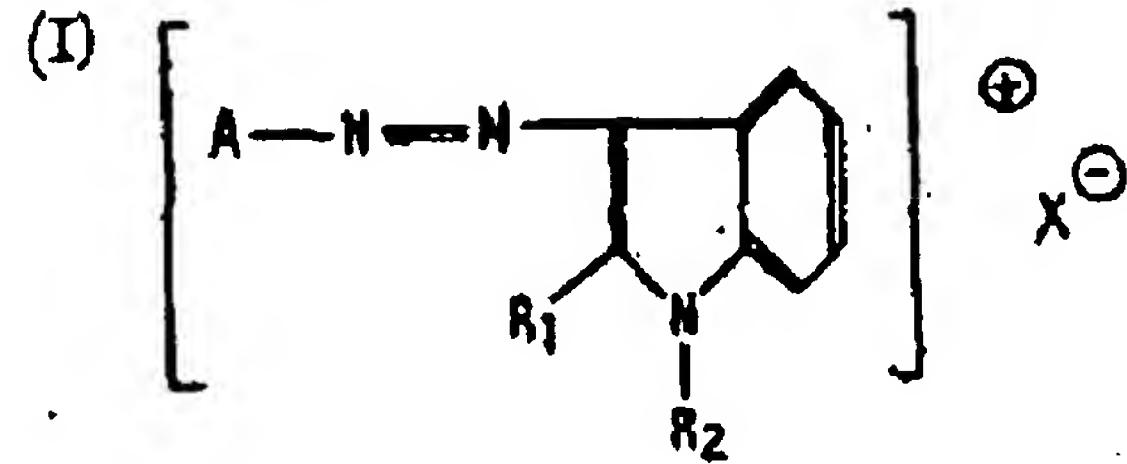
FR2083613 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for DE2114747

Abstract of corresponding document: GB1325623

1325623 Cationic dyes SUMITOMO CHEMICAL CO Ltd 19 April 1971 [26 March 1970] 25455/71 Heading C4P Cationic monoazo dyes have the general formula wherein A is or wherein R₁ and R₂ are hydrogen, C 1 -C 3 alkyl, halogen, cyano, phenyl, acetyl or benzoyl; R₁₁ is H, halogen, methyl, ethyl, methoxy or ethoxy; R 1 is C 1 -C 4 alkyl or optionally substituted phenyl; R 2 is C 1 -C 4 alkyl, a substituted ethyl, an allyl or a phenyl group and X(-) is an anion. The dyes are prepared by quaternizing the corresponding monoazo compound containing an unsubstituted ring nitrogen atom with diacetone acrylamide with a Broensted acid. Suitable Broensted acids are HCl, HBr, H₂SO₄, HCO₂H, C₆H₅SO₃H, phosphoric acid or toluenesulphonic acid. The reaction is preferably carried out in the presence of an organic solvent such as acetic acid, ethylene glycol, dioxan, benzene or methyl pyrrolidine at 40-150°C. The dyes give red shades on acid modified polyacrylonitrile, acrylonitrile copolymers, polamides or polyesters.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(51)

Int. Cl.:

C 09 b, 29/36

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 22 a, 29/36

(10)

Offenlegungsschrift 2 114 747

(11)

Aktenzeichen: P 21 14 747.7

(21)

Anmeldetag: 26. März 1971

(22)

Offenlegungstag: 14. Oktober 1971

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 26. März 1970

(33)

Land: Japan

(31)

Aktenzeichen: 25677-70

(54)

Bezeichnung: Kationische Farbstoffe und Verfahren zu deren Herstellung

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Sumitomo Chemical Co. Ltd., Osaka (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dr.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München und 2000 Hamburg

(72)

Als Erfinder benannt: Tanaka, Yoshio, Osaka; Takeda, Yoshiro, Takarazuka; Kinoshita, Tadao, Nishinomiya; Hirabayashi, Kazuyoshi, Takarazuka (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2 114 747

JAN 1971

⊕ 10.71 109 842/1665

10/80

PATENTANWÄLTE

DR. E. WIEGAND DIPL.-ING. W. NIEMANN
DR. M. KOHLER DIPL.-ING. C. GERNHARDT
MÜNCHEN

2114747

HAMBURG

TELEFON: 55 54 76
TELEGRAMME: KARPATENT

8000 MÜNCHEN 15,
NUSSBAUMSTRASSE 10

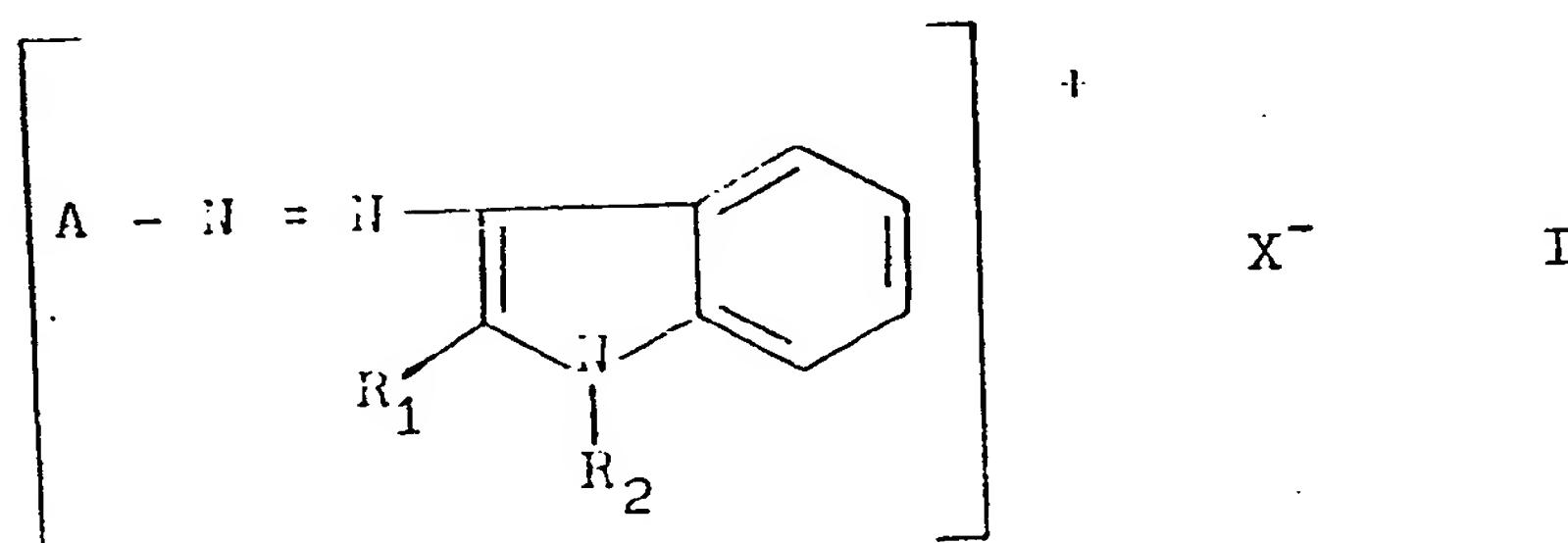
26. März 1971

W. 40430/71 Dr.Ha

Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka / Japan

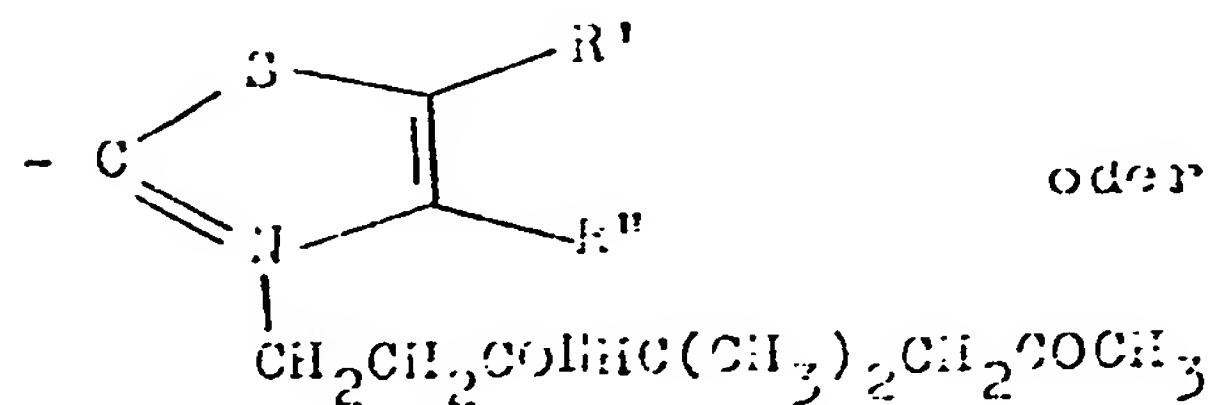
Kationische Farbstoffe und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft neue, wasserlösliche, rote, kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel

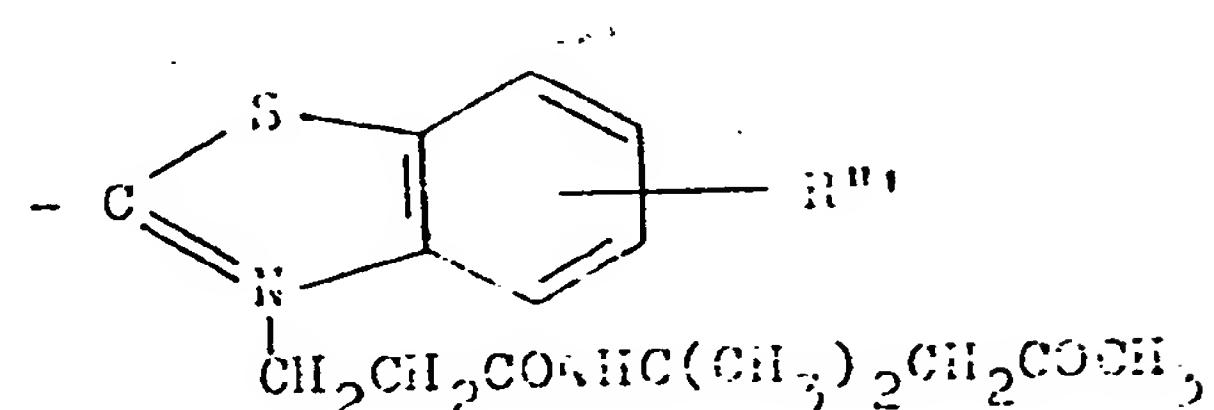


worin bedeuten:

A einen Rest der Formel



oder



109842/1665

BAD ORIGINAL

worin R' und R" jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Cyano-, Phenyl-, Acetyl- oder Benzoylgruppe und R''' ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe bedeuten,

- R₁ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest,
R₂ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen substituierten Äthyl-, Allyl- oder Phenylrest und
X⁻ ein Anion.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der neuen basischen Farbstoffe der oben angegebenen Formel I.

Aus der japanischen Patentschrift 6933/59 sind bereits Farbstoffe mit einer ähnlichen Strukturformel wie die erfindungsgemäßen Farbstoffe bekannt, die sich jedoch durch die Anwesenheit einer Alkylgruppe anstelle der Diacetoncarboxyläthylgruppe von den erfindungsgemäßen Farbstoffen unterscheiden. Diese bekannten Farbstoffe haben jedoch eine derart hohe Färbungsgeschwindigkeit, daß sie nicht zusammen mit anderen, davon verschiedenen Färbemitteln oder Farbstoffen zur Herstellung eines in neutralen Farbstönen angefärbten Gegenstandes verwendet werden können, d. h. mit anderen Worten, sie können nicht als sogenannte 3-Primärfarben-Farbstoffe verwendet werden.

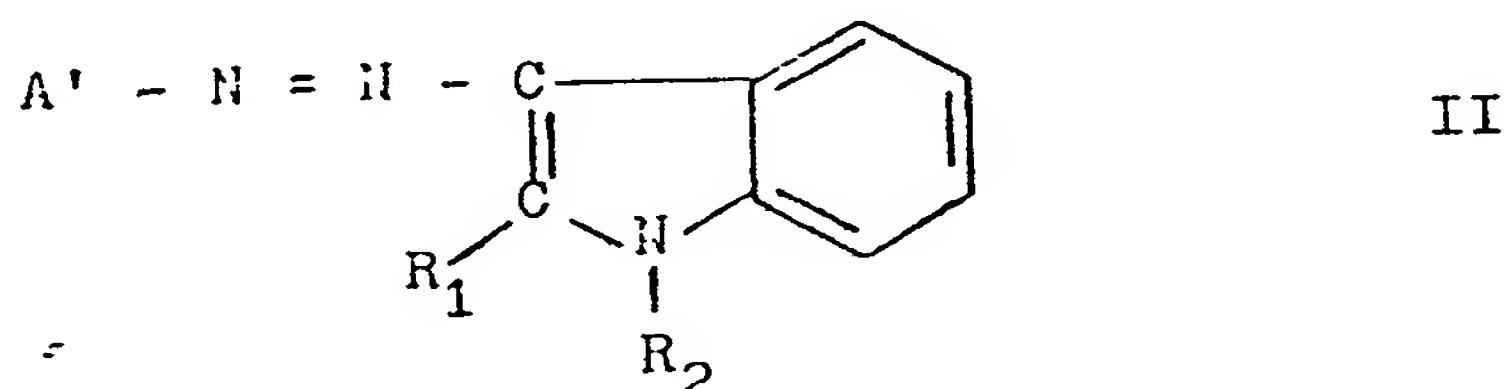
Es wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen neuen Farbstoffe der Formel I, die eine ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser sowie eine zweckmäßige Färbegeschwindigkeit auf Polyacrylnitril und Acrylnitrilmischpolymerisaten aufweisen, durch

BAD ORIGINAL

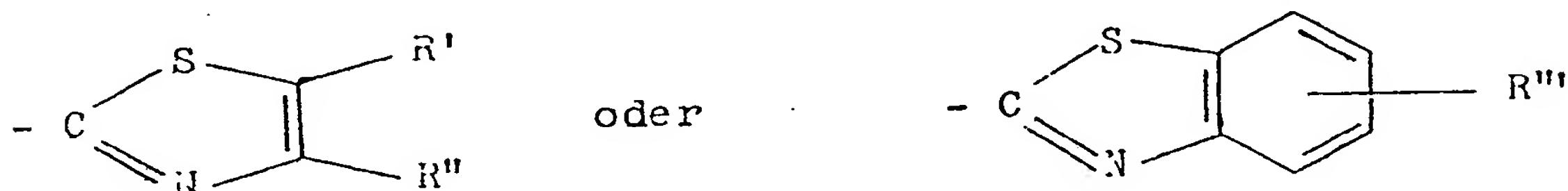
109842/1665

- 3 -

Umsetzung einer Azoverbindung der folgenden Formel II



in der R_1 und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und A' einen Rest der Formel bedeutet



worin R' , R'' und R''' die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit Diacetonacrylamid in Gegenwart einer Brøensted-Säure hergestellt werden können.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend näher erläutert.

Beispiele für Substituenten, die durch R_1 dargestellt werden, sind Methyl-, Äthyl-, Phenyl-, m- oder p-Tolyl-, p-Anisyl- und p-Chlorphenylreste. Beispiele für Substituenten, die durch R_2 dargestellt werden, sind Methyl-, Äthyl-, Hydroxyäthyl-, Butyl-, Cyanäthyl-, Carboxyäthyl-, Methoxyäthyl-, Dimethylaminoäthyl-, Phenyl- und Allylreste.

Die erfindungsgemüßen neuen Farbstoffe können hergestellt werden, indem man die Azoverbindung der Formel II mit Diacetonacrylamid unter Erwärmen in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Brøensted-Säure mit oder ohne Verwendung eines organischen Lösungsmittels umsetzt. Für den Fall, daß in der

BAD ORIGINAL

109842/1665

obigen Umsetzung ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, können solche Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber Diacetonacrylamid inaktiv sind, die Verbindung der Formel II gut lösen und einen Siedepunkt aufweisen, der höher liegt als die Reaktionstemperatur. Bevorzugte Beispiele für solche organische Lösungsmittel sind Essigsäure, Propionsäure, Äthylalkohol, Äthylenglykol, Methylcellosolve, Dimethylformamid, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Benzol, Toluol, Monochlorbenzol, Dichlorbenzol, Nitrobenzol, Diacetoformamid, Methylpyrrolidon.

Bevorzugte Brönsted-Säuren sind z. B. anorganische Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, sowie organische Säuren, wie Ameisensäure, Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure.

Die Umsetzung wird bei 40 bis 150, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, durchgeführt und sie ist gewöhnlich innerhalb von zwei bis drei Stunden beendet.

Die erfindungsgemäß als Ausgangsmaterial verwendete Azoverbindung der Formel II kann beispielsweise durch Kuppeln einer Diazoverbindung von 2-Aminothiazol oder einem 2-Aminobenzthiazolderivat mit einem Indolderivat, dessen 3-Stellung aktiv ist, hergestellt werden.

Das durch X^- dargestellte Anion wird im allgemeinen von einer anorganischen oder organischen starken Säure, beispielsweise einer Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder einer organischen Sulfinsäure, abgeleitet. Die gebräuchlichsten Anionen X^- sind z. B. das Chlor-, Brom-, Sulfat-, Bisulfat-, Phosphat- und p-Toluolsulfation. Es kann auch das Anion so starker

BAD ORIGINAL

109842/1665

Säuren, wie der Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Buttersäure, wirksam verwendet werden. Zu den Anionen gehören außerdem die Ionen eines komplexen Salzes der oben genannten starken Säuren mit Zinkchlorid.

Obwohl die erfindungsgemäßen Farbstoffe eine verhältnismäßig große Diacetoncarbamoylähylgruppe als Substituenten an dem Stickstoffatom des Thiazolringes aufweisen, haben sie eine bessere Wasserlöslichkeit als die bekannten Farbstoffe mit einer Metnyl-, Äthyl- oder Carbamoylähylgruppe. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe weisen auch eine ausgezeichnete Färbeaffinität für ein säuremodifiziertes Polyacrylnitril, ein Acrylnitrilmischpolymerisat, ein Polyamid und einen Polyester auf, wenn man ein saures oder schwach saures Färbebad verwendet und sie können diesen Polymerisaten eine tiefe rote Farbe verleihen. Die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen gefärbten Polymerisatprodukte weisen auch eine ausgezeichnete Lichtechtheit (Beständigkeit gegen Sonnenlicht), Waschechtheit, Beständigkeit gegen Wärme und Reiben (ruffing) auf. Außerdem eignen sich die erfindungsgemäßen Farbstoffe wegen ihrer milden und zweckmäßigen Färbeeschwindigkeit bei der Verwendung zusammen mit anderen, verschiedenen Färbemitteln oder Farbstoffen zum Färben dieser Polymerivate in einem neutralen Farbton und sie können deshalb als sogenannte 3-Primärfarben-Farbstoffe verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die darin angegebenen Teile und Prozentwerte sind auf das Gewicht bezogen.

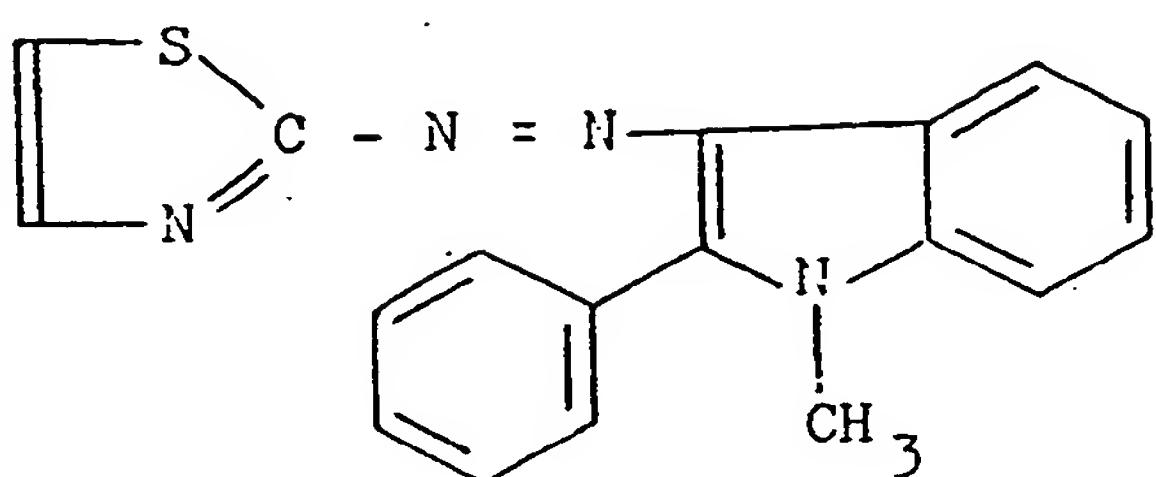
BAD ORIGINAL

109842 / 1665

- 6 -

Beispiel 1

In 50 Teilen Eisessig wurden 31,8 Teile des Farbstoffs der folgenden Formel



und 84,5 Teile Diacetonacrylamid unter Erhitzen auf 90°C gelöst und nach der langsamen Zugabe von 14 Teilen 35%iger Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung wurde die Umsetzung zwei Stunden lang bei 90 bis 95°C durchgeführt. Nach der Entfernung des größeren Teils der Essigsäure unter verminderter Druck wurde das Reaktionsprodukt in 500 Teilen Wasser gelöst und die nicht gelösten Bestandteile wurden erforderlichenfalls durch Filtrieren entfernt. Danach wurden 15 Teile Zinkchlorid und 90 Teile Natriumchlorid zu der Lösung zugegeben, um einen Farbstoff auszufüllen, der durch Filtrieren und Trocknen gewonnen wurde. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff löste sich gut in Wasser, färbte Polyacrylnitrilfasern aus einem schwach sauren Färbebad gelblich rot und die dabei erhaltenen gefärbten Produkte wiesen eine ausgezeichnete Lichtechtheit, Waschechtheit und Wärmebeständigkeit auf.

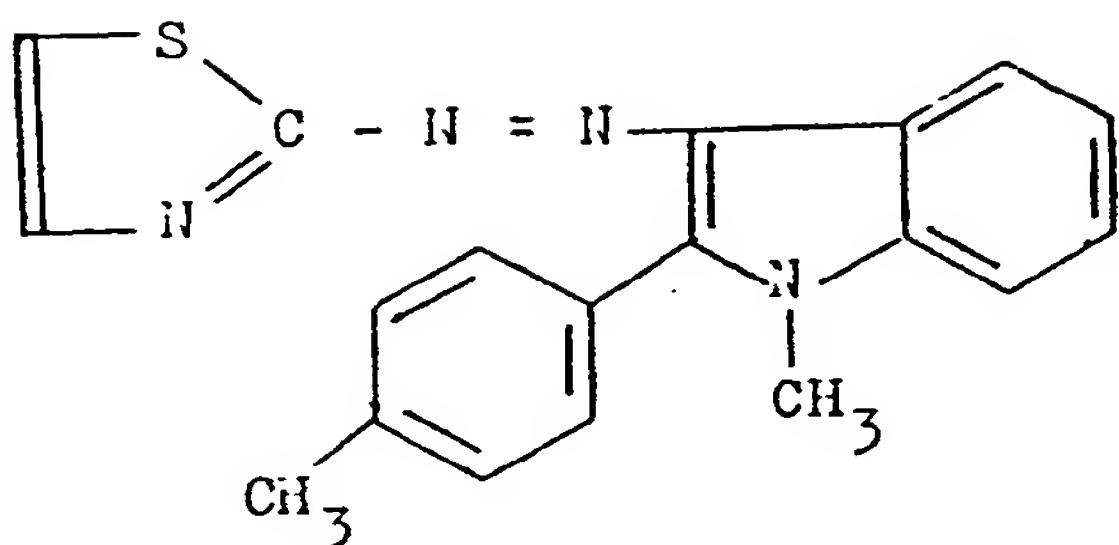
Beispiel 2

In 50 Teilen Eisessig wurden 33,2 Teile des Farbstoffs der Formel

BAD ORIGINAL

109847 / 1665

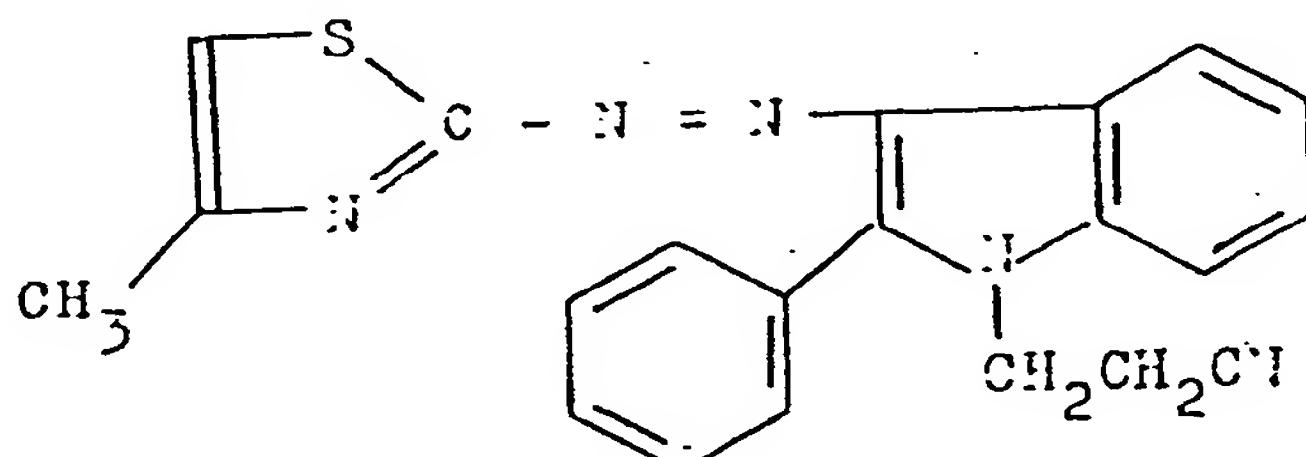
- 7 -



und 67,6 Teile Diacetonacrylamid unter Erwärmen auf 80°C gelöst und nach der langsam Zugabe von 15 Teilen 98 %iger Schwefelsäure zu der Lösung wurde die Mischung zwei Stunden lang unter Kühlung auf 90 bis 95°C gerührt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden 500 ml Wasser zu dem Reaktionsprodukt zugegeben und, falls erforderlich, nach Entfernung der nicht gelösten Bestandteile durch Filtrieren wurden 5 Teile Zinkchlorid und 75 Teile Natriumchlorid zu der Lösung zugegeben, um einen Farbstoff auszufüllen, der durch Filtrieren und Trocknen gewonnen wurde. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff löste sich gut in Wasser und färbte Polyacrylnitrilfasern aus einem schwach sauren Färbebad rot und wies eine gute Färbeaffinität auf. Die erhaltenen gefärbten Produkte wiesen ebenfalls eine hervorragende Lichtechtheit, Waschechtheit und Beständigkeit gegen Reiben (Walkechtheit) auf.

Beispiel 3

In 60 Teilen Essigsäureanhydrid wurden 37,1 Teile des Farbstoffs der Formel



GÄD ORIGINAL

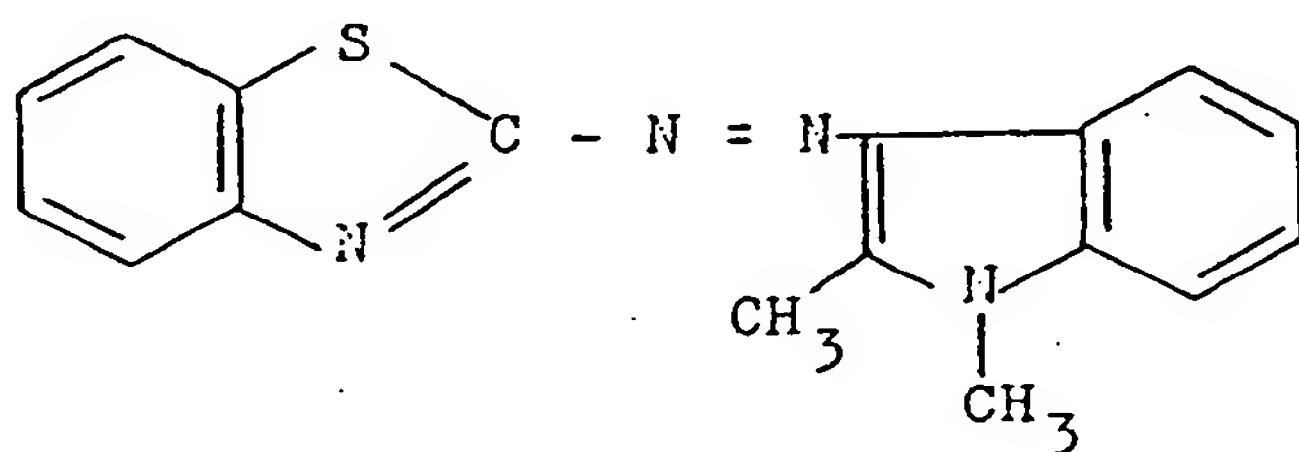
109842/1665

- 8 -

und 84,5 Teile Diacetonacrylamid unter Erwärmung der Mischung auf 80°C gelöst und nach der langsamten Zugabe von 20,3 Teilen einer 48%igen wässrigen Bromwasserstoffsäurelösung wurde die Mischung zwei Stunden lang bei 80 bis 85°C gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde in 1000 Teilen Wasser gelöst und zu der Lösung wurden 15 Teile Zinkchlorid und 120 Teile Natriumchlorid zugegeben, um einen Farbstoff auszufällen, der durch Filtrieren und Trocknen gewonnen wurde. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff löste sich gut in Wasser und verlieh Acrylnitrilfasern eine schwach bläulich-rote Farbe. Die erhaltenen gefärbten Produkte wiesen eine ausgezeichnete Lichtechtheit, Waschechtheit und Beständigkeit gegen Reiben (Walechtheit) auf.

Beispiel 4

In 100 Teilen Chlorbenzol wurden 20,6 Teile des Farbstoffs der folgenden Formel



und 84,5 Teile Diacetonacrylamid gelöst und nach Zugabe von 5 Teilen Eisessig und 11 Teilen konzentrierter Schwefelsäure zu der Lösung wurde das System zwei Stunden lang unter Rühren bei 35 bis 90°C reagieren gelassen. Nach der Entfernung von Chlorbenzol unter verminderter Druck wurde das Reaktionsprodukt in 1000 Teilen Wasser gelöst und nach der, falls erforderlich, Entfernung von ungelösten Bestandteilen wurden 15 Teile Zinkchlorid und 100 Teile Natriumchlorid zu der Lösung zugegeben,

109842/1665

BAD ORIGINAL

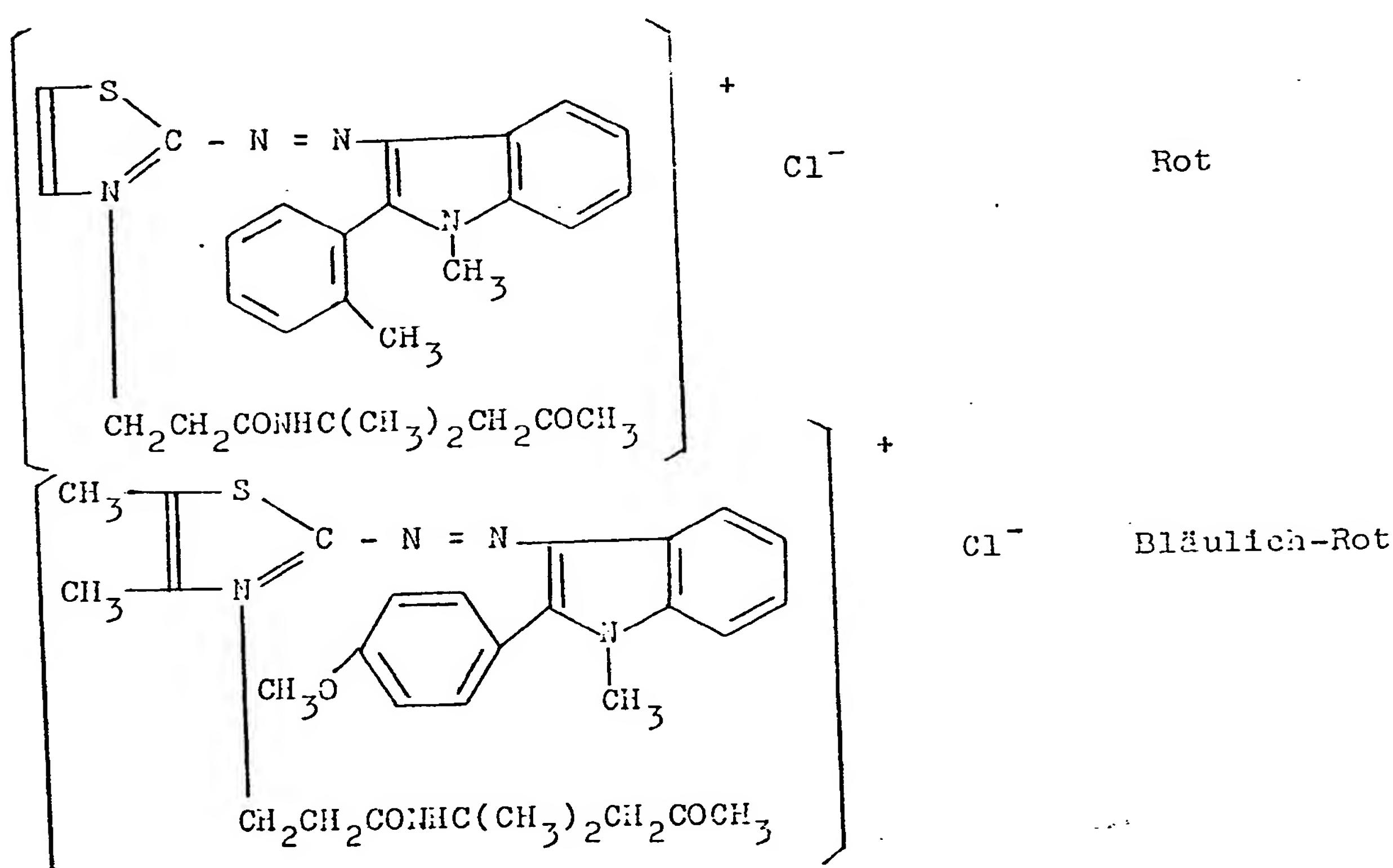
- 9 -

um einen Farbstoff auszufällen, der durch Filtrieren und Trocknen gewonnen wurde. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff löste sich gut in Wasser und verlieh Polyacrylnitrilfasern oder säuremodifizierten Polyamid- oder Polyesterfasern aus einem sauren Färbebad eine gleichmäßige, klare, rote Farbe.

Auf die gleiche Art und Weise, wie in den obigen Beispielen beschrieben, wurden die folgenden wertvollen erfindungsgemüßen basischen Farbstoffe erhalten.

Formeln der Farbstoffe

Farbton des gefärbten Polyacrylnitrils

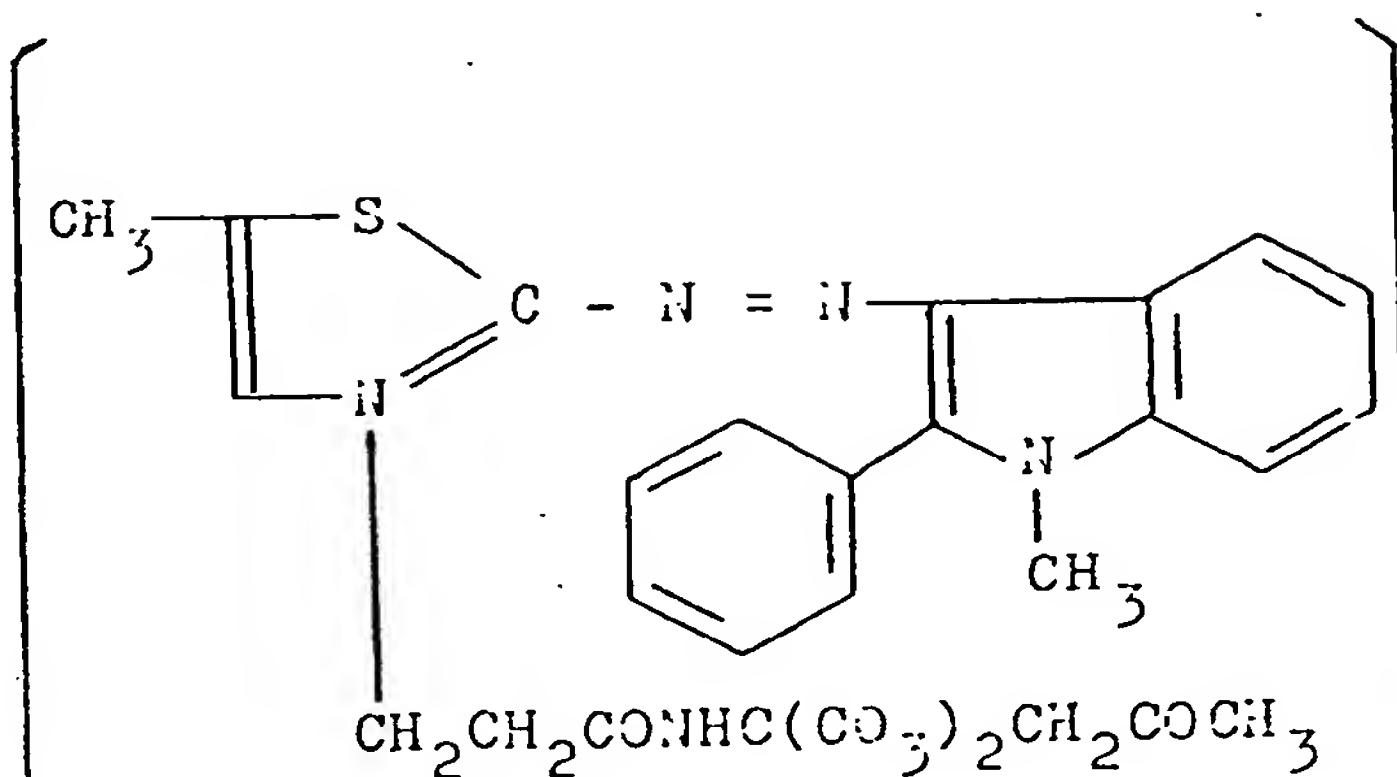
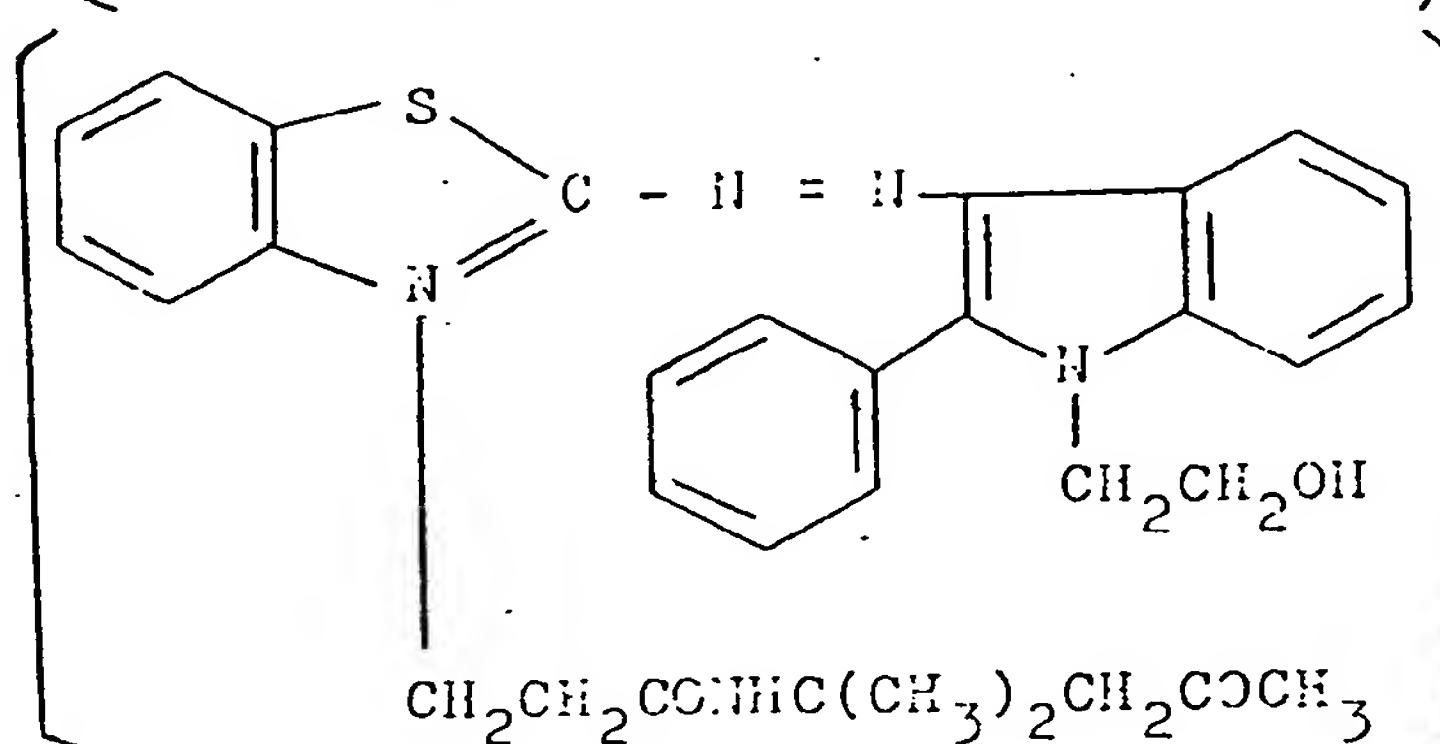
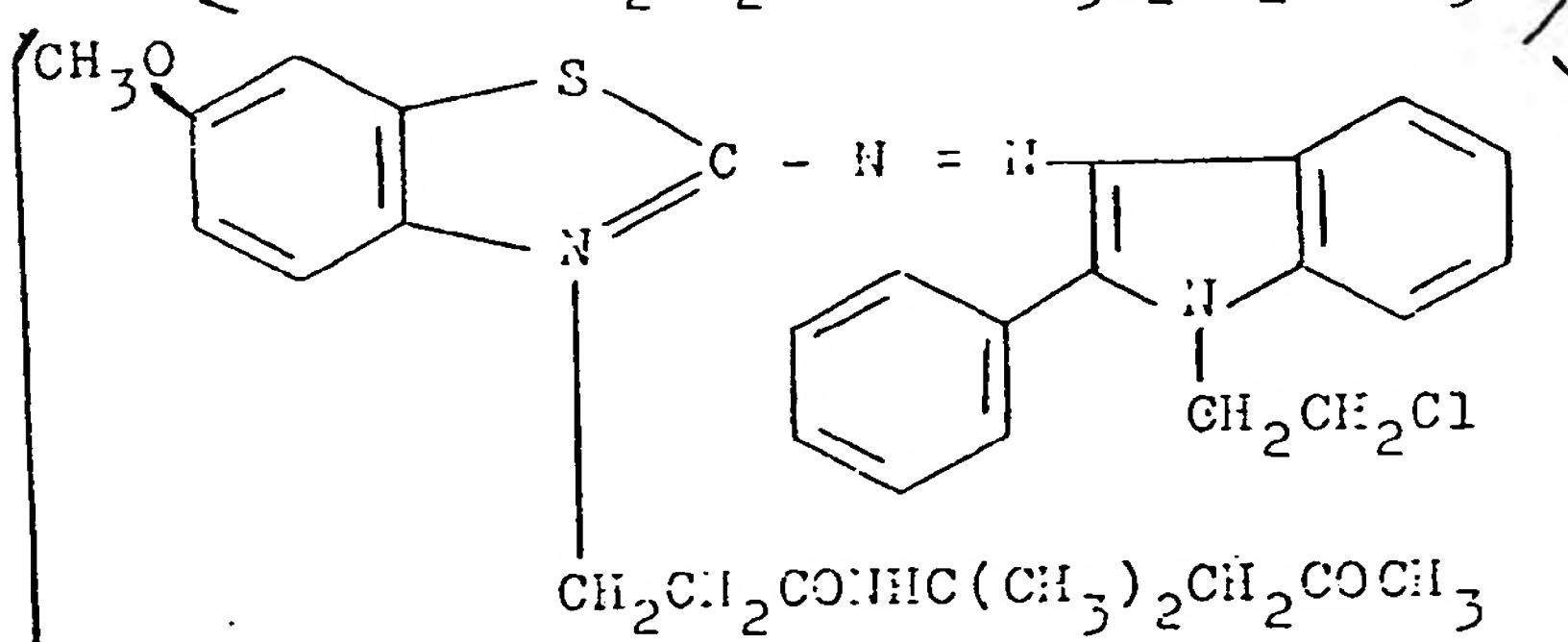
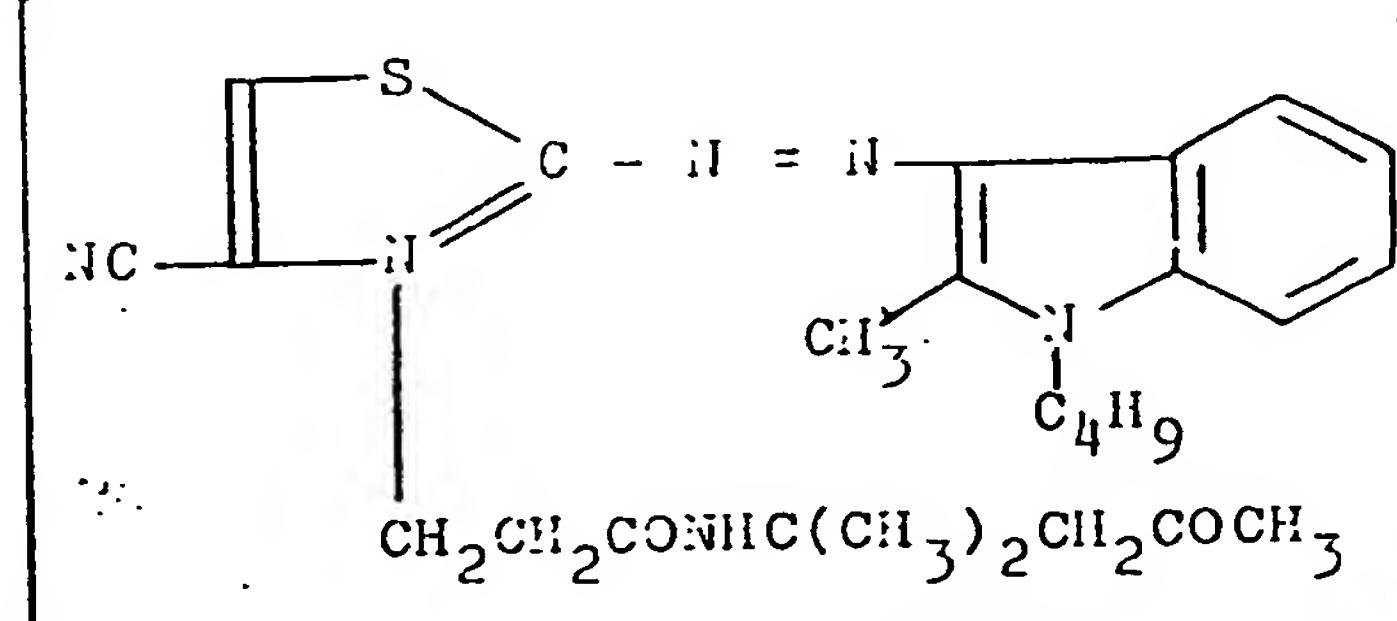


109842/1665

BAD ORIGINAL

-10-

Formeln der Farbstoffe

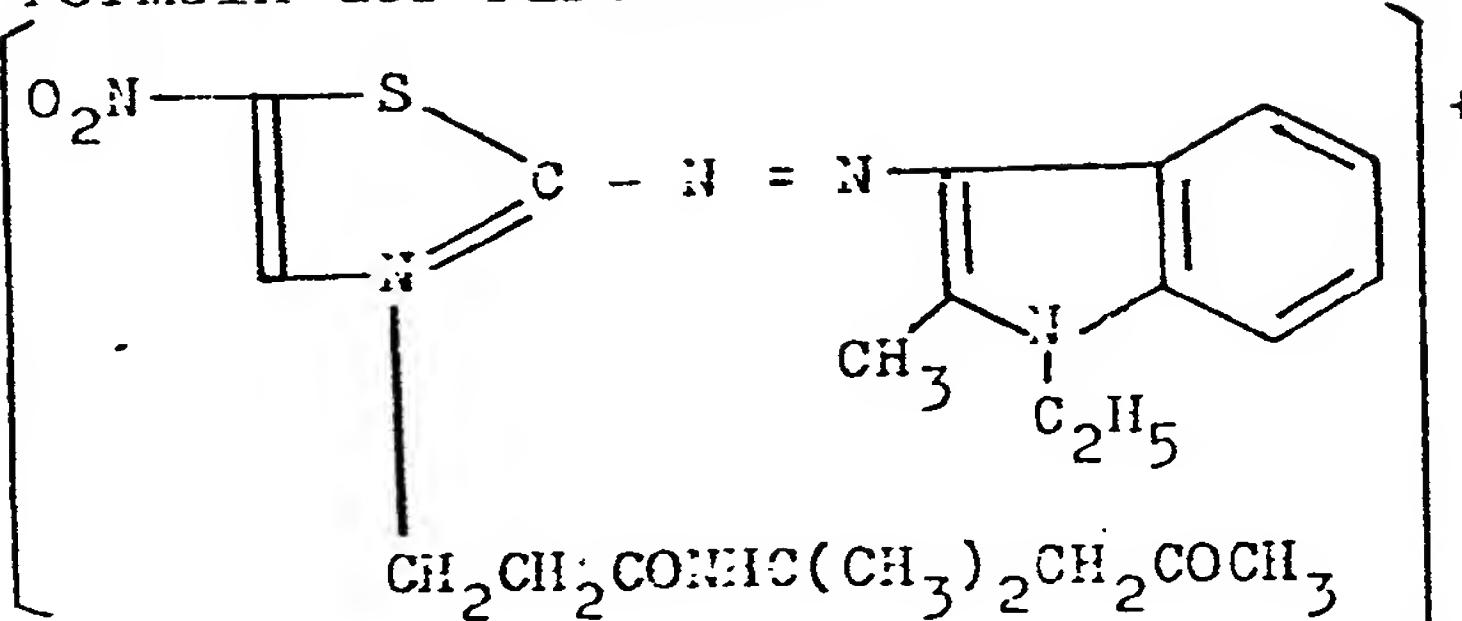
Farbton des γ -färbten Polyacrylnitrils Cl^- Rot Cl^- Bläulich-Rot Cl^- Bläulich-Rot ZnCl_3^- Rot

BAD ORIGINAL

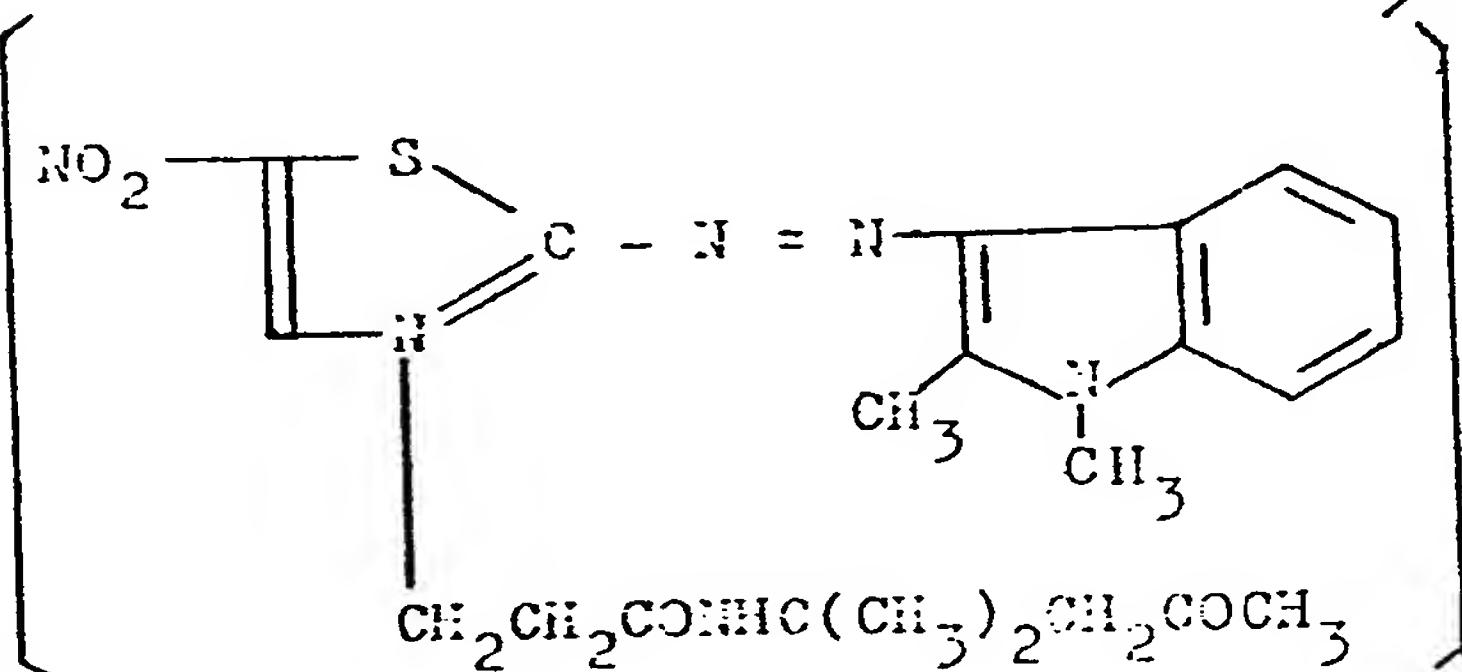
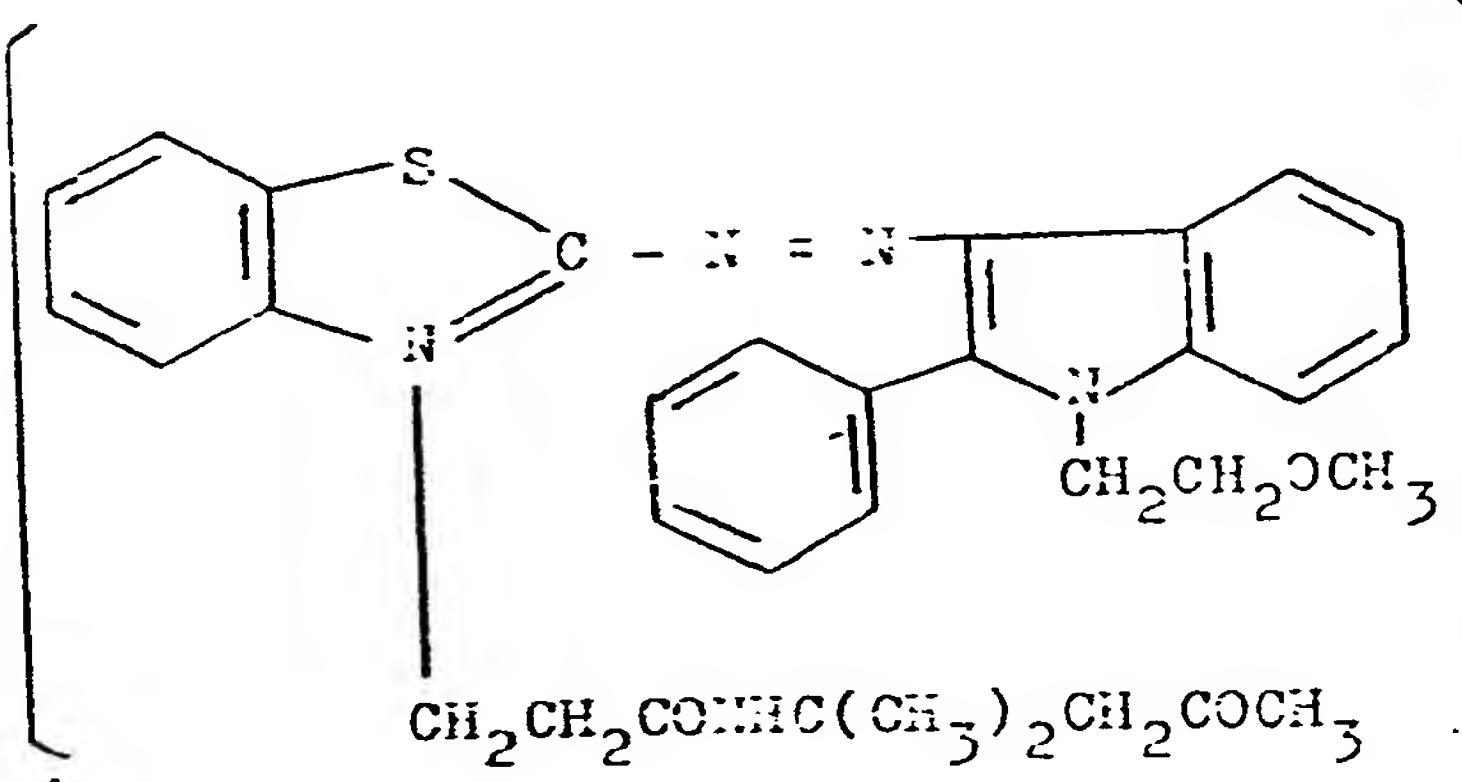
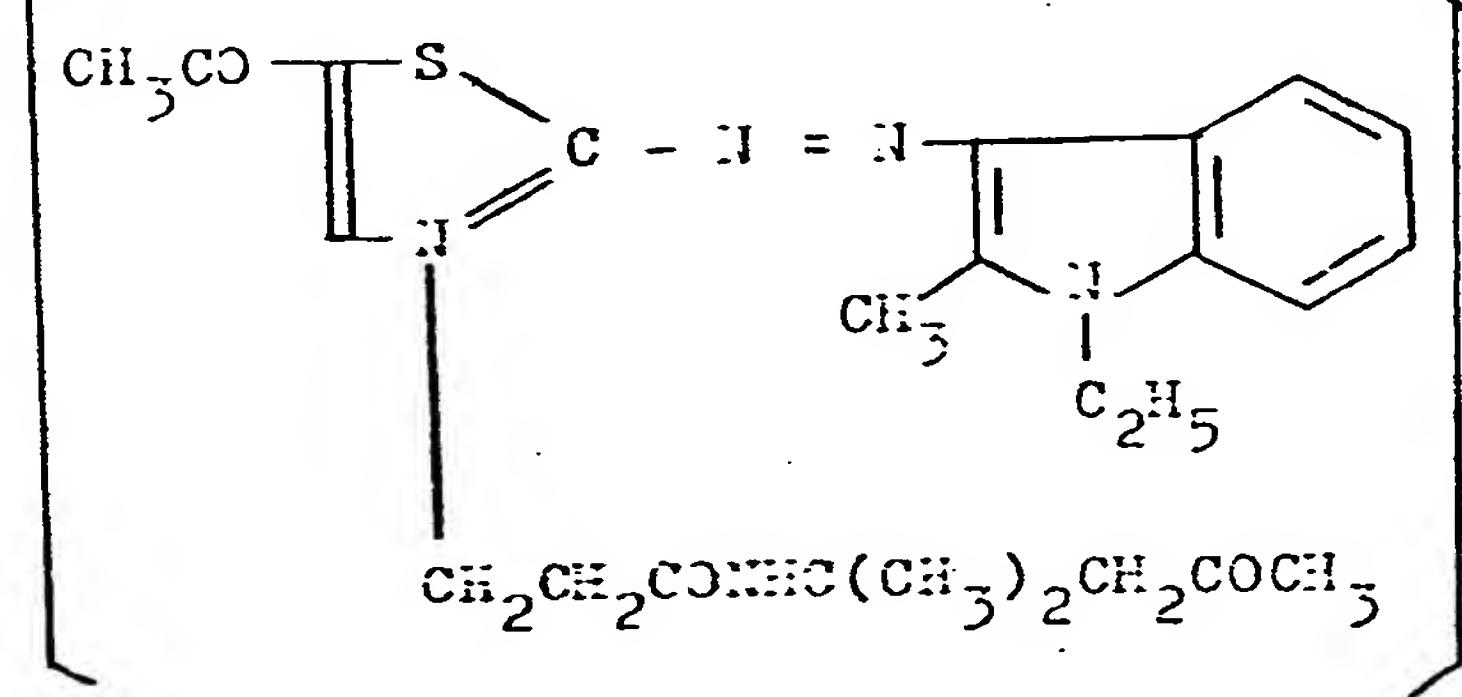
109842 / 1665

- 11 -

Formeln der Farbstoffe



Farbton des ge-färbten Polyacrylnitrils

 ZnCl_3^- Bläulich-Rot ZnCl_3^- Rot Cl^- Bläulich-Rot ZnCl_3^- Rot

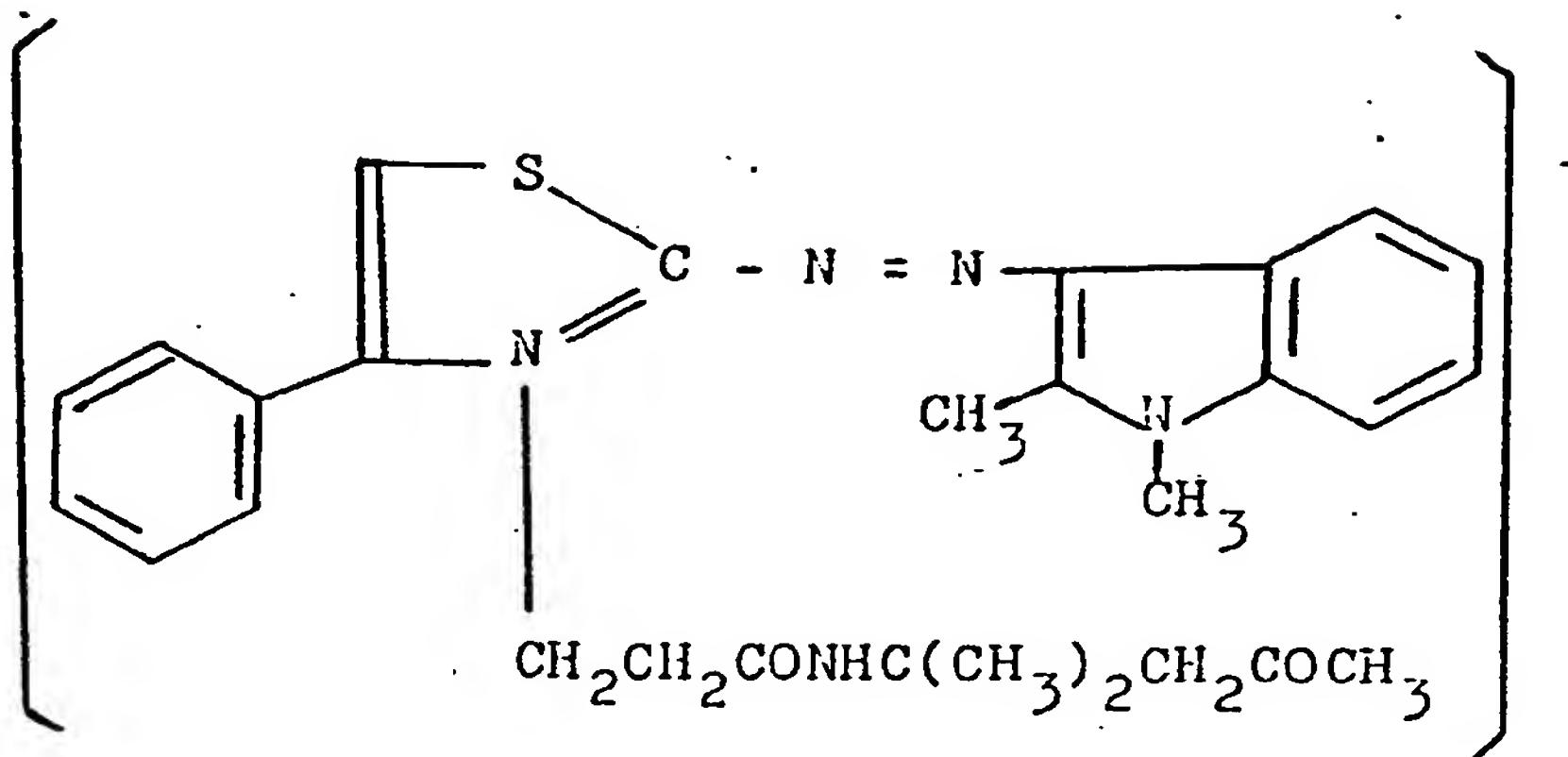
BAD ORIGINAL

109842 / 1665

- 12 -

Formeln der Farbstoffe

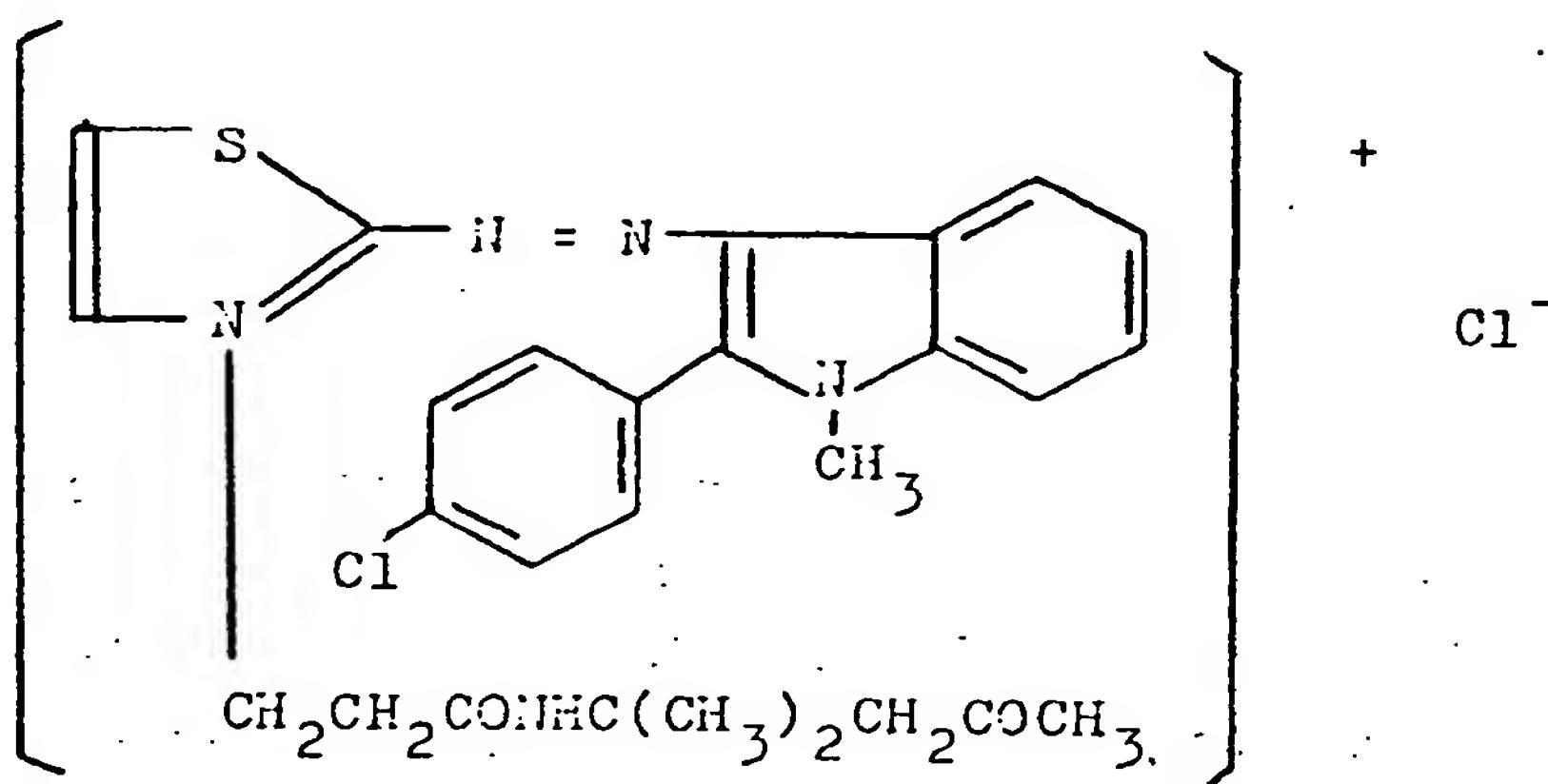
Farbton des ge-färbten Polyacrylnitrils



Rot

Beispiel 5

In 5000 Teilen warmem Wasser wurden 1,0 Teile des Farbstoffs der folgenden Formel gelöst



und dann wurden 1 Teil Essigsäure und 0,5 Teile Natriumacetat zu der Lösung zugegeben zur Herstellung eines Färbebades. In das Färbebad wurden 50 Teile Kasimilon F (Produkt der Firma

BAD ORIGINAL

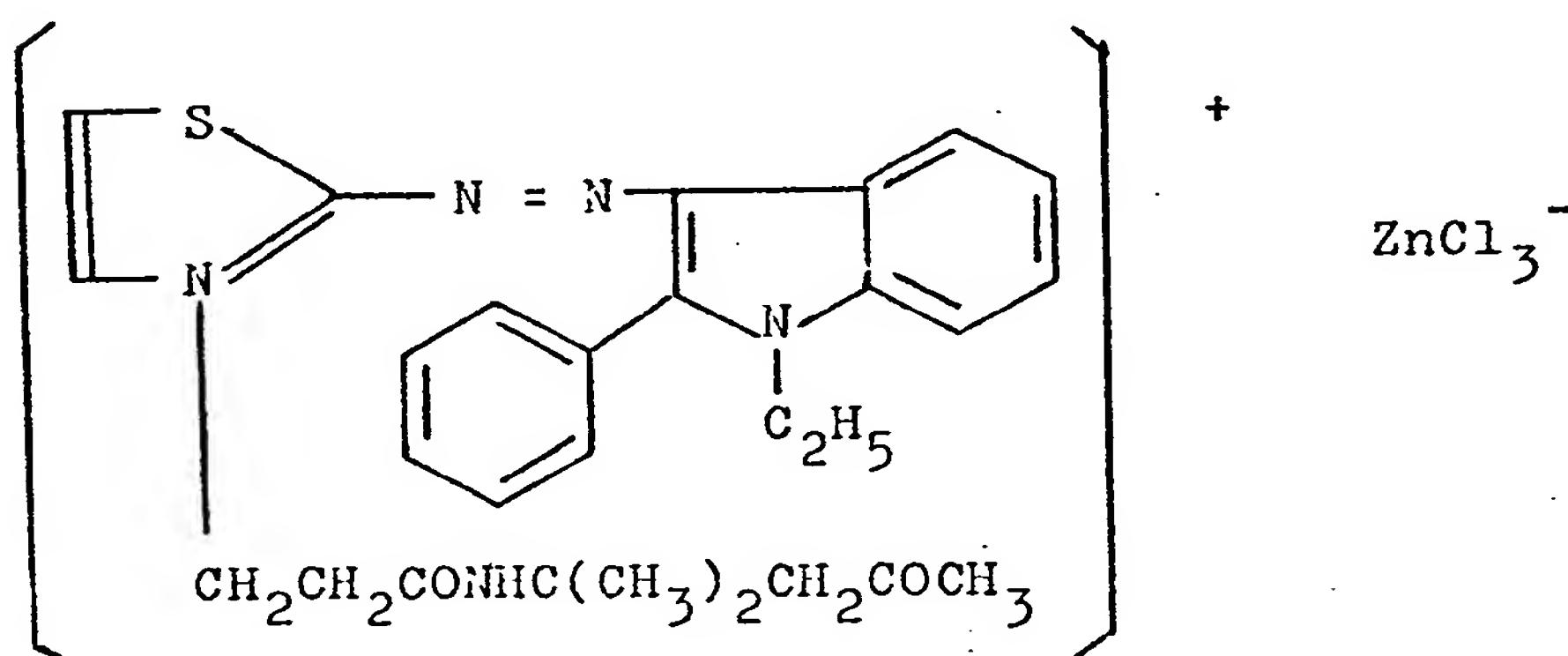
109842 / 1665

- 13 -

Ashahi Chemical Industry Co., Ltd.) bei 60°C eingebracht und nach 40 bis 50 Minuten wurde das Färbebad zur Durchführung der Färbung eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Waschen des gefärbten Produktes mit Wasser und nach dem Trocknen erhielt man ein gleichmäßig bläulich-rot angefärbtes Produkt mit einer ausgezeichneten Lichteuchtheit, Waschechtheit und Wärmebeständigkeit.

Beispiel 6

In 5000 Teilen warmem Wasser wurden 1,0 Teile des Farbstoffs der folgenden Formel gelöst



dann wurden 1,0 Teile Essigsäure und 0,5 Teile Natriumacetat zu der Lösung zugegeben zur Herstellung eines Färbebades. In das Bad wurde Vonnell V (ein Produkt der Mitsubishi Chemical Industry Co., Ltd.) eingebracht und die Temperatur der Lösung wurde innerhalb eines Zeitraumes von 50 bis 60 Minuten bis zum Sieden des Bades erhitzt. Zum Färben des Vonnell V wurde das Färbebad dann eine Stunde lang gekocht. Nach dem Waschen des gefärbten Produktes mit Wasser und nach dem Trocknen erhielt man ein gleichmäßig rot gefärbtes Produkt mit einer guten

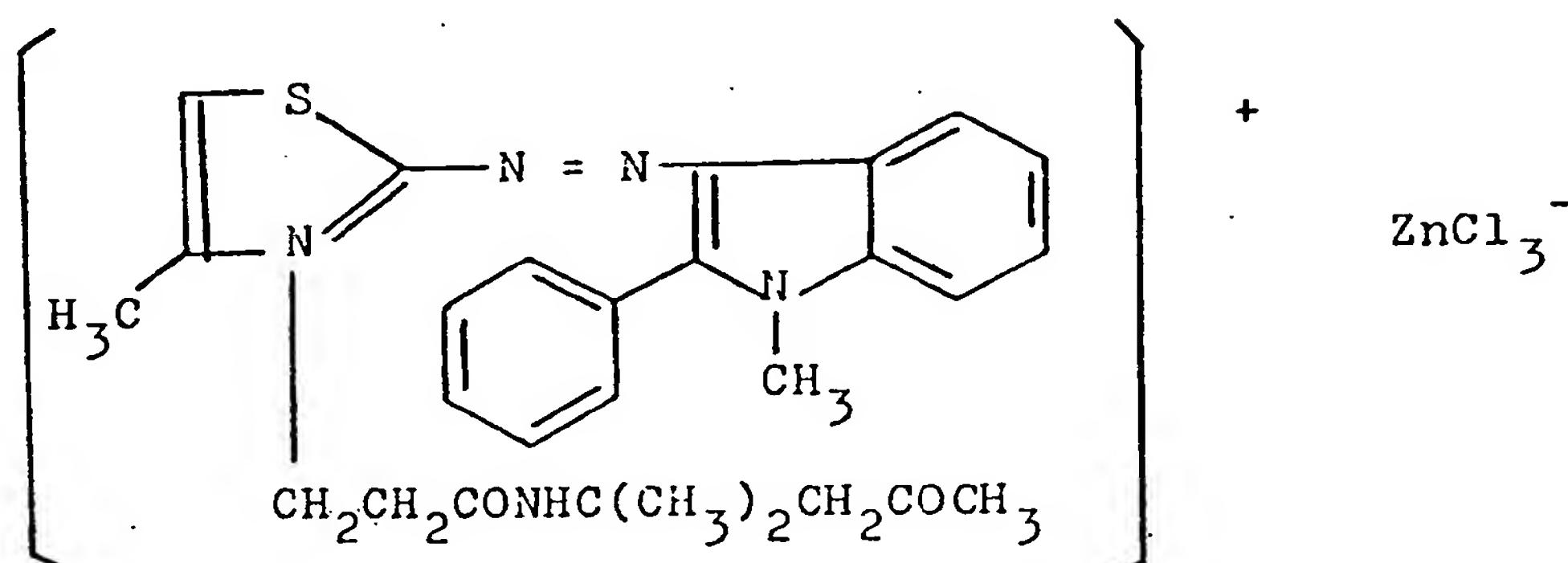
BAD ORIGINAL

109842/1665

Lichtechtheit, Waschechtheit und Wärmebeständigkeit.

Beispiel 7

In 5000 Teilen warmem Wasser wurden 1,0 Teile des Farbstoffs der folgenden Formel gelöst



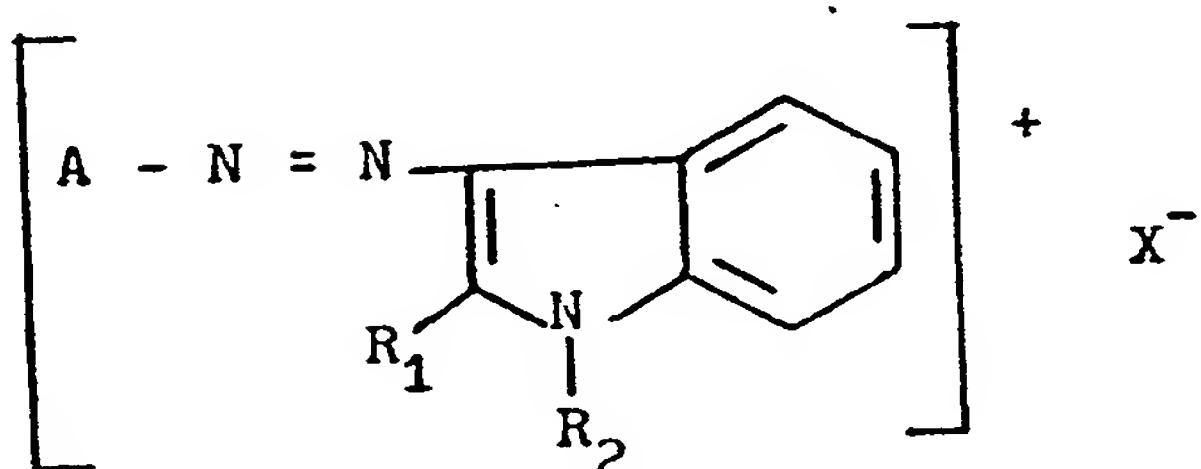
und zu der Lösung wurden zur Herstellung eines Färbebades 1,0 Teile Essigsäure, 0,5, ^{Teile} Natriumacetat zugegeben. In das Färbebad wurden 50 Teile Vonnell V eingeführt. Die Temperatur des Systems wurde innerhalb eines Zeitraumes von 50 bis 60 Minuten auf Siedetemperatur erhöht und zur Durchführung der Färbung wurde das System eine weitere Stunde lang gekocht. Nach dem Waschen des gefärbten Produktes mit Wasser und nach dem Trocknen erhielt man ein gleichmäßig bläulich-rot gefärbtes Produkt mit einer ausgezeichneten Lichtechtheit, Waschechtheit und Wärmebeständigkeit.

BAD ORIGINAL

109842/1665

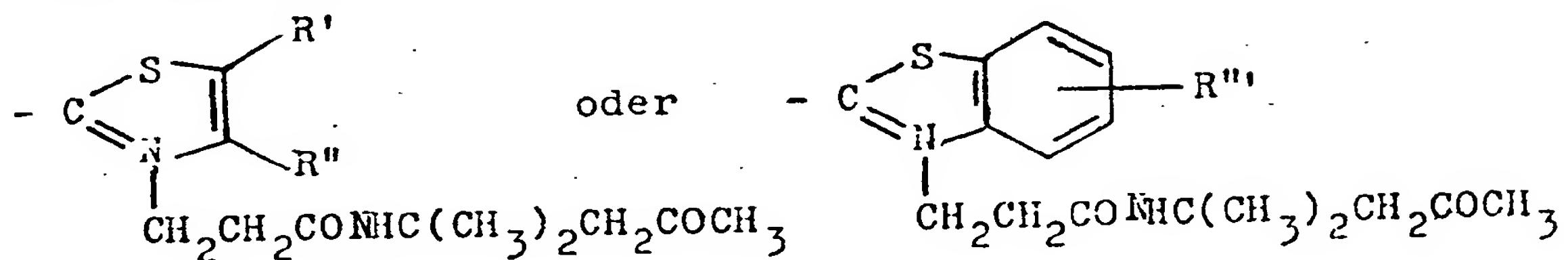
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Farbstoffe, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel



worin bedeuten:

A einen Rest der Formel



worin R' und R'' jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Cyano-, Phenyl-, Acetyl- oder Benzoylgruppe und R''' ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe bedeuten,

R₁ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest,

R₂ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen substituierten Äthyl-, Allyl- oder Phenylrest und

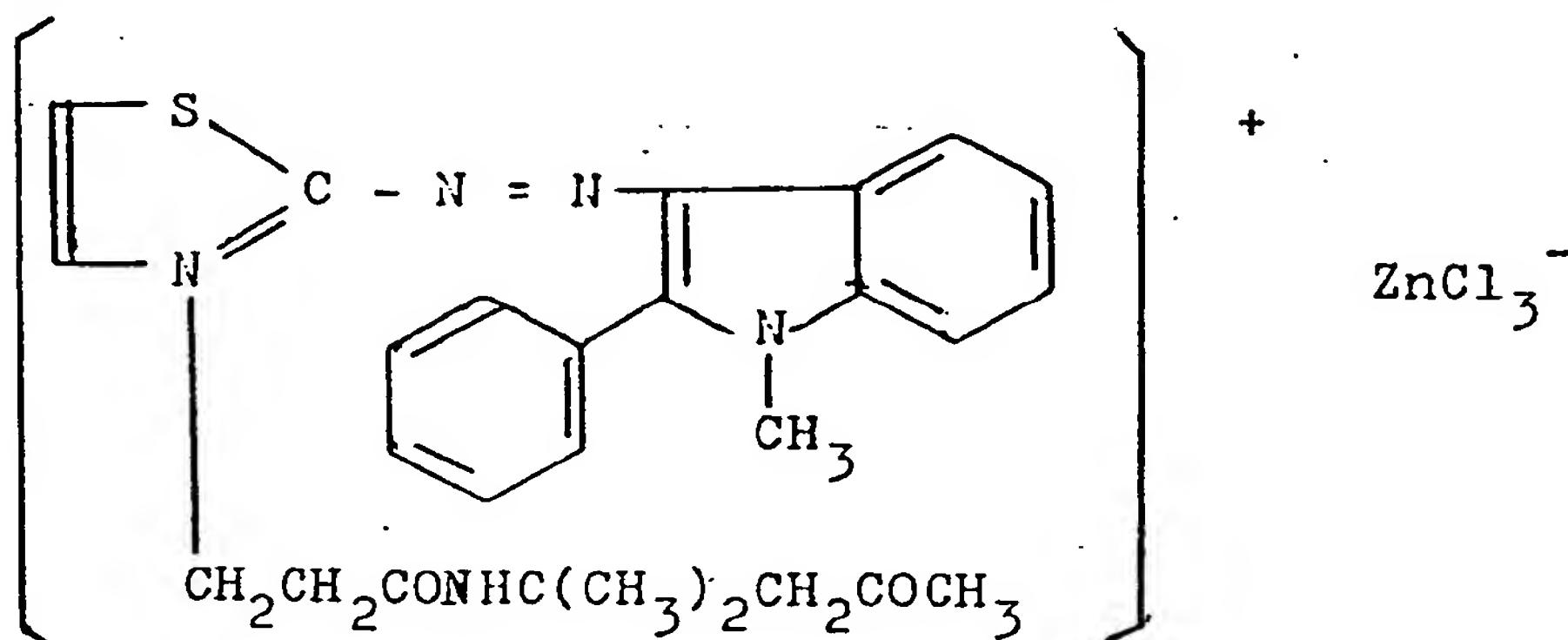
BAD ORIGINAL

109842/1665

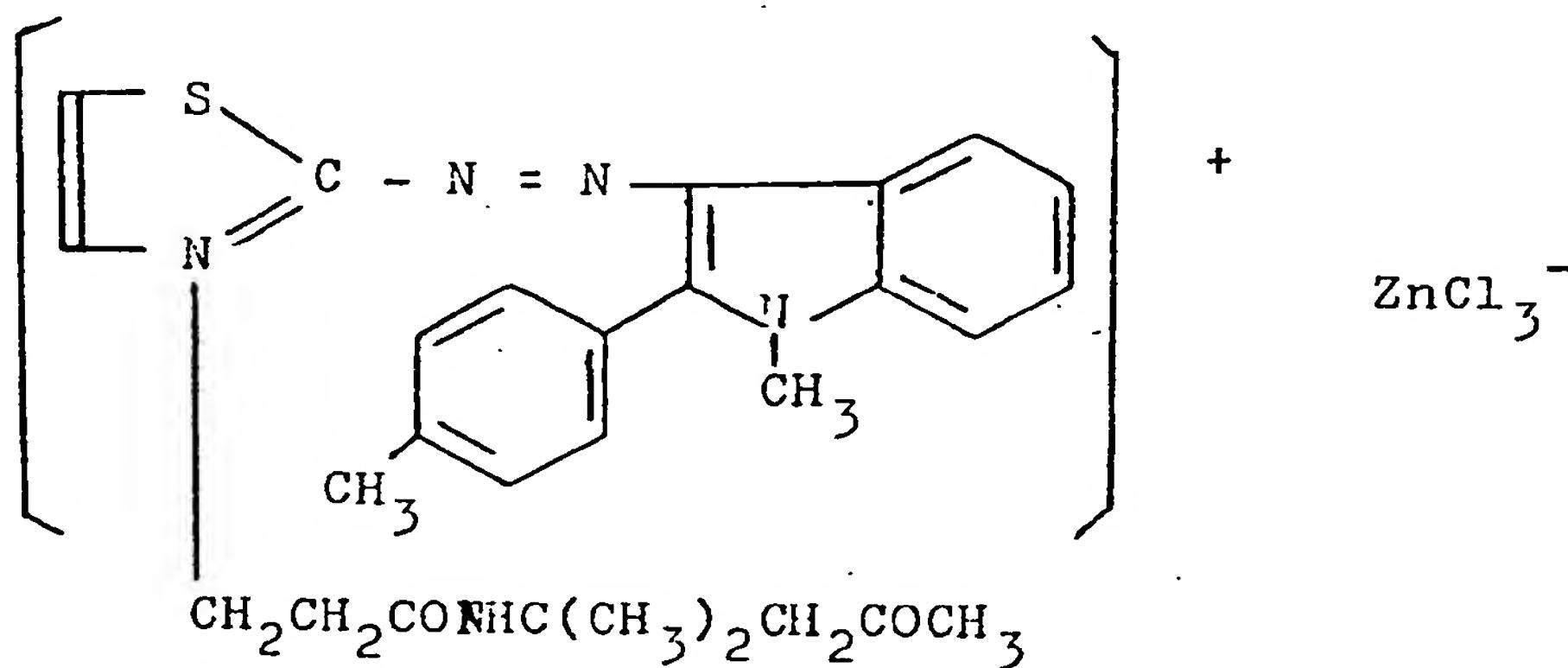
- 16 -

 X^- ein Anion.

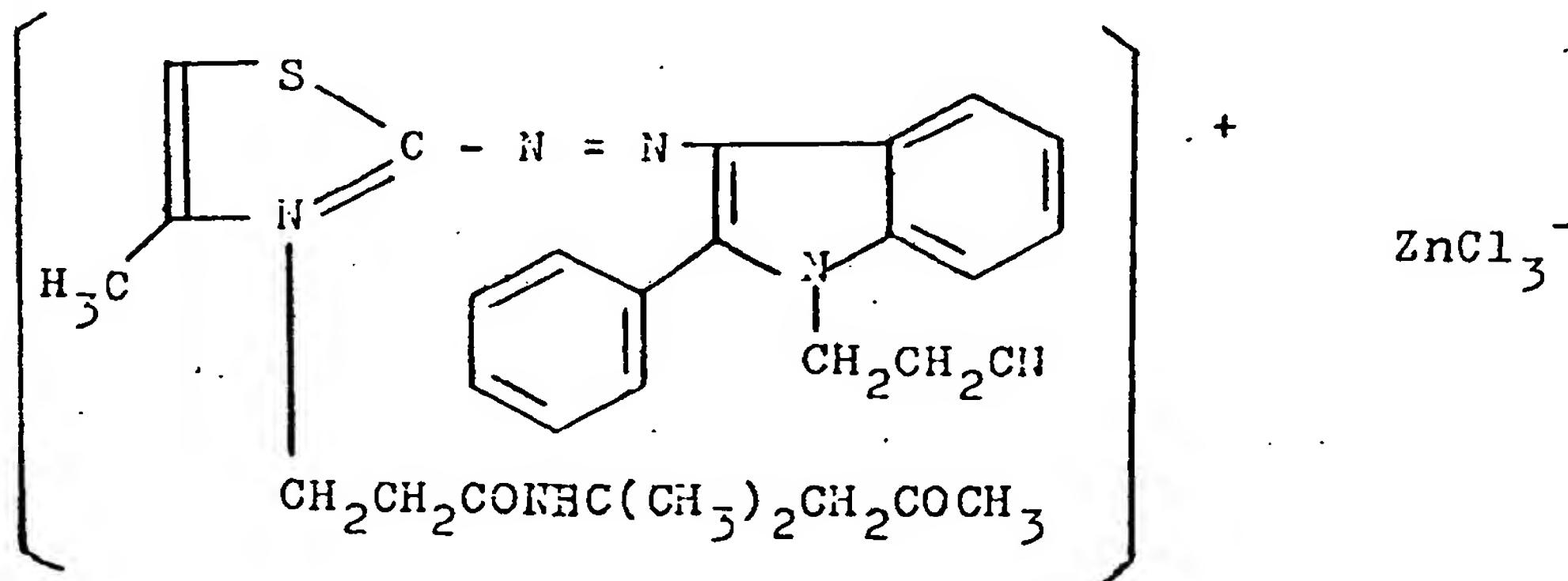
2. Farbstoff, gekennzeichnet durch die Formel



3. Farbstoff, gekennzeichnet durch die Formel



4. Farbstoff, gekennzeichnet durch die Formel

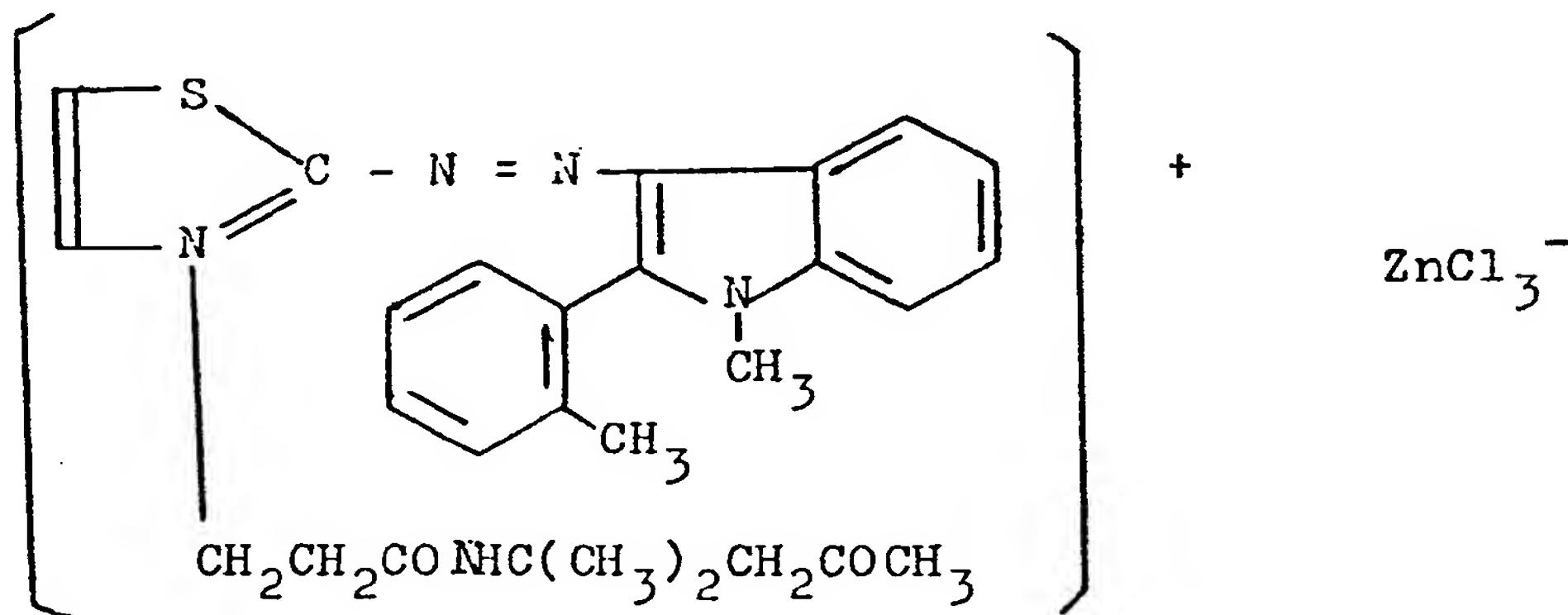


BAD ORIGINAL

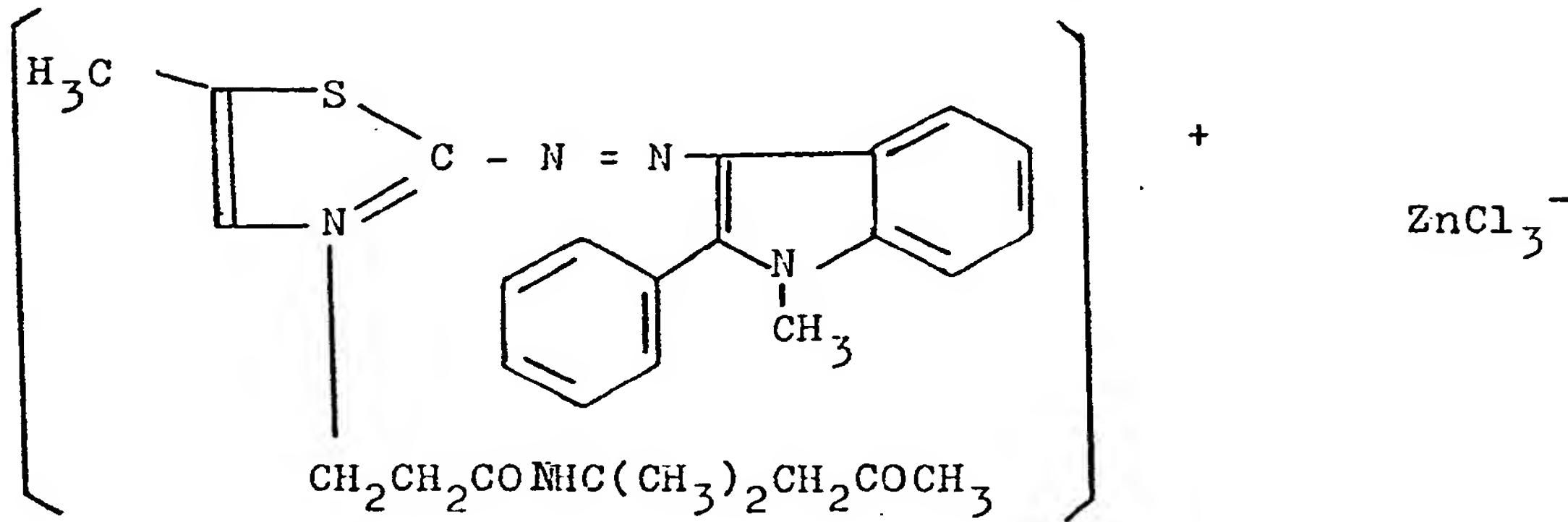
109842 / 1665

- 17 -

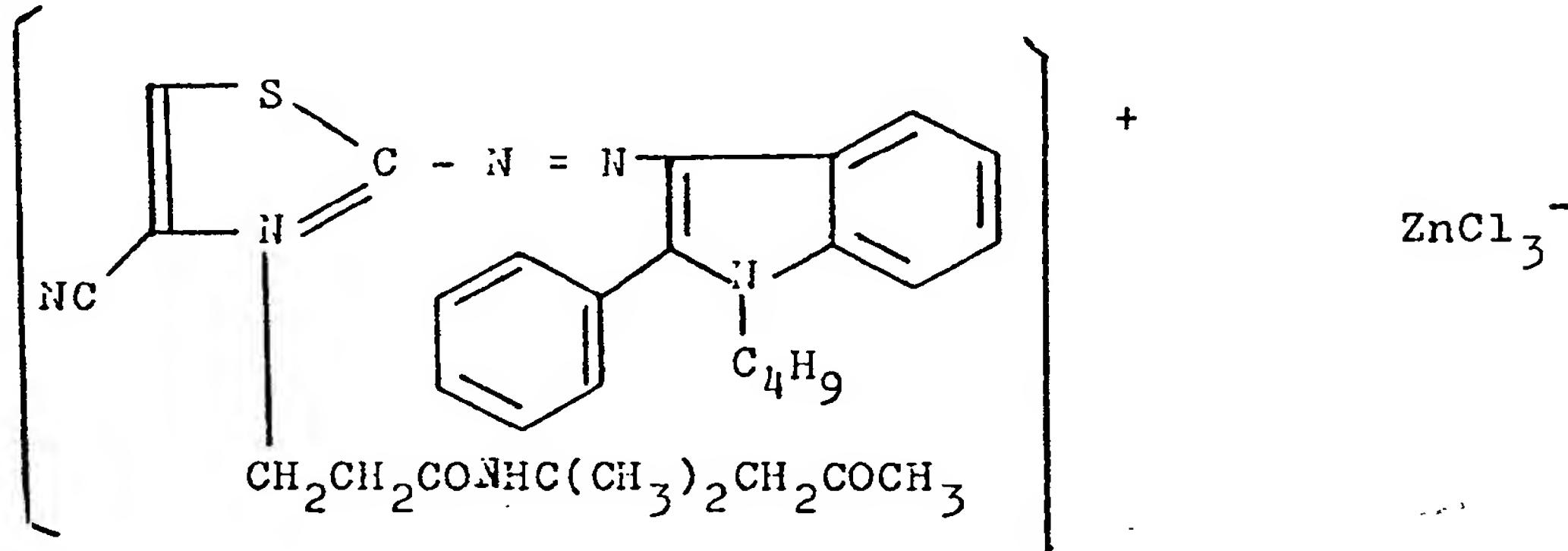
5. Farbstoff, gekennzeichnet durch die Formel



6. Farbstoff, gekennzeichnet durch die Formel



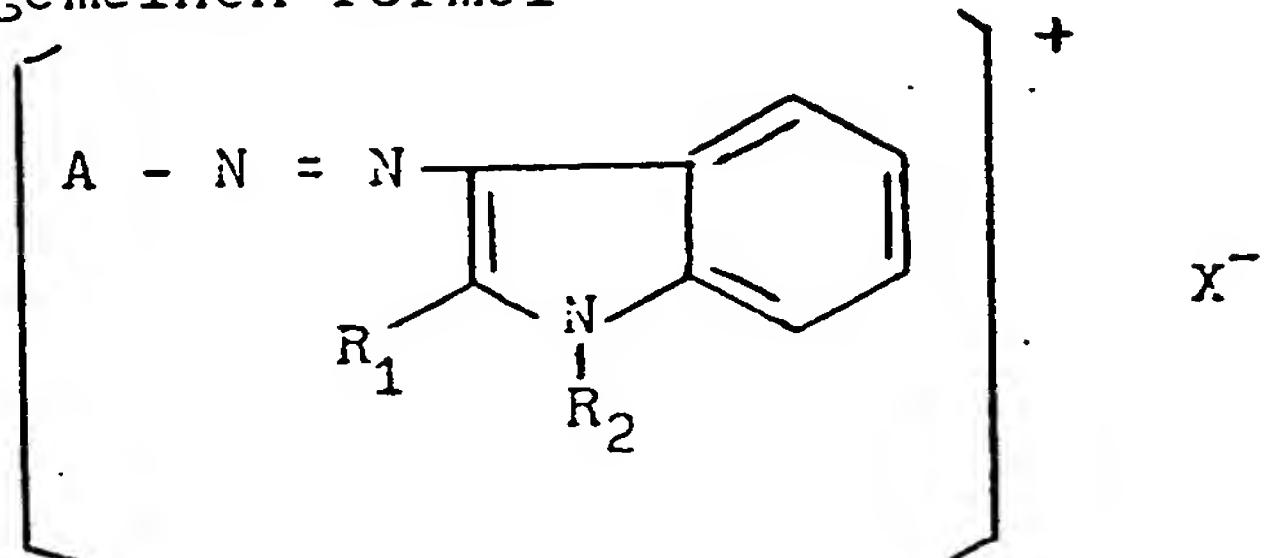
7. Farbstoff, gekennzeichnet durch die Formel



109842 / 1665

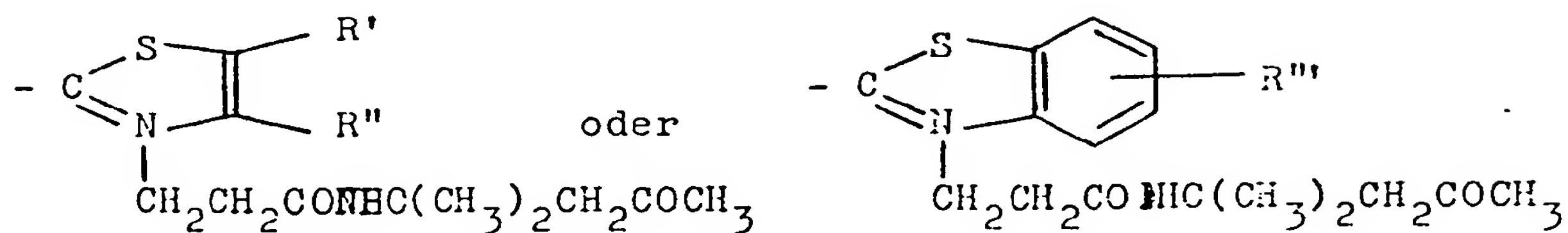
- 18 -

8. Verfahren zur Herstellung eines basischen Farbstoffs der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

A einen Rest der Formel



worin R' und R'' jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Cyano-, Phenyl-, Acetyl- oder Benzoylgruppe und R''' ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe bedeuten,

R₁ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest,

R₂ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen substituierten Äthyl-, Allyl- oder Phenylrest und

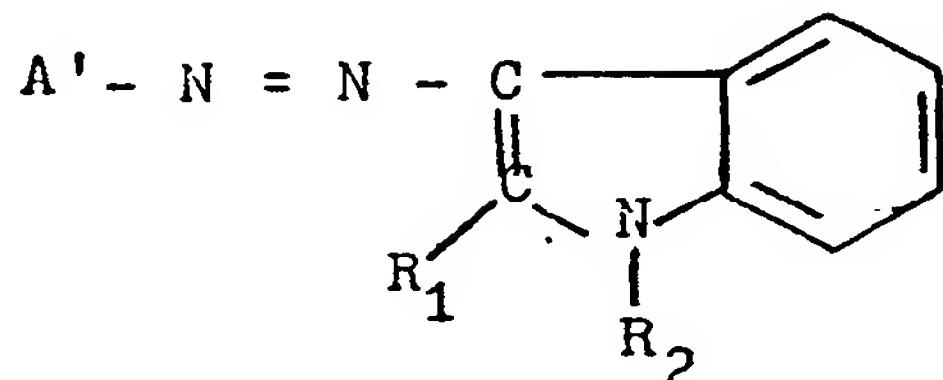
X⁻ ein Anion,

BAD ORIGINAL

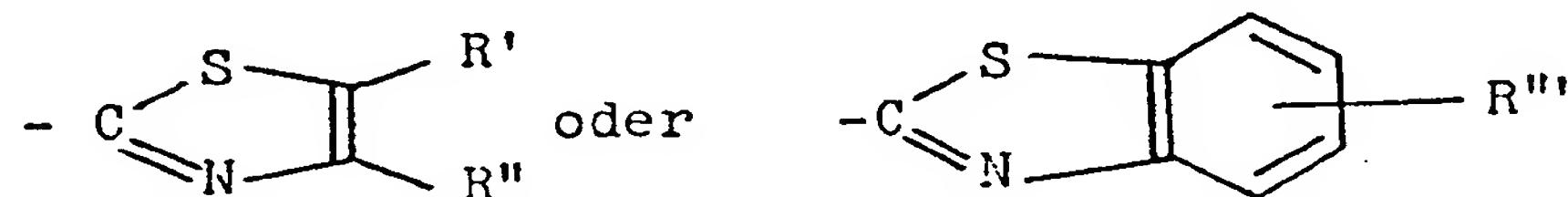
109842 / 1665

- 19 -

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Azoverbindung der allgemeinen Formel



in der R_1 und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und A' einen Rest der Formel bedeutet



worin R' , R'' und R''' die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit Diacetonacrylamid in Gegenwart einer Brönsted-Säure umgesetzt.

9. Verfahren zum Färben von säuremodifiziertem Polyacrylnitril, eines Acrylnitrilmischpolymerisats, eines Polyamids oder Polyesters, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff gemäß Anspruch 1 verwendet.
10. Gegenstand aus einem säuremodifizierten Polyacrylnitril, Acrylnitrilmischpolymerisat, Polyamid oder Polyester, dadurch gekennzeichnet, daß er mit dem Farbstoff gemäß Anspruch 1 gefärbt ist.

- . -

109842 / 1665

BAD ORIGINAL